

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 944 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.10.1997 Patentblatt 1997/43

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/42**

(21) Anmeldenummer: 97105520.7

(22) Anmeldetag: 03.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 17.04.1996 DE 19615035

(71) Anmelder: Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• Gers-Barlag, Heinrich, Dr.
25495 Kummerfeld (DE)
• Kröpke, Reiner
22527 Hamburg (DE)

(54) **Kosmetische und dermatologische Licht-schutzformulierungen mit einem Gehalt an Triazinderivaten und Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren**

(57) Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) und einem oder mehreren Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren.

EP 0 801 944 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoesäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

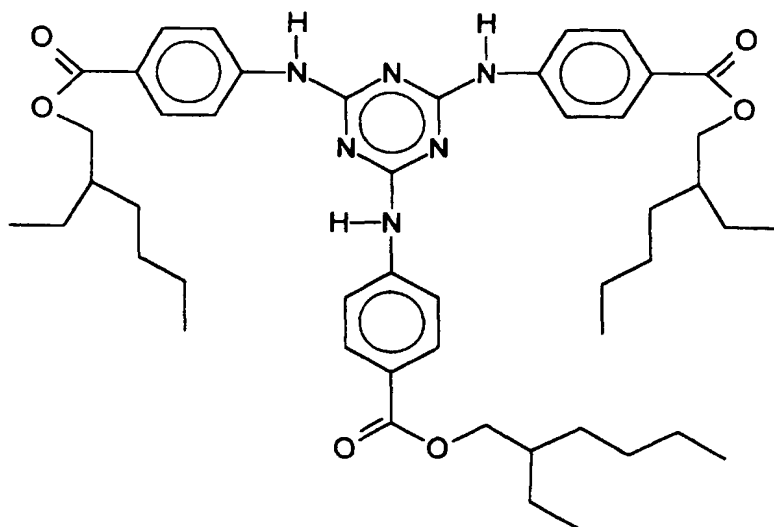
Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Ein vorteilhafter UVB-Filter ist der 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin.

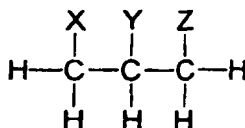


Diese UVB-Filtersubstanz wird von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben und zeichnet sich durch gute UV-Absorptionseigenschaften aus.

Der Hauptnachteil dieses UVB-Filters ist die schlechte Löslichkeit in Lipiden. Bekannte Lösungsmittel für diesen UVB-Filter können maximal ca. 15 Gew.-% dieses Filters lösen, entsprechend etwa 1 - 1,5 Gew.-% gelöster, und damit aktiver, UV-Filtersubstanz.

Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß lichtschutzwirksame Wirkstoffkombi-

nationen aus 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) und einem oder mehreren Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren, gewährt aus der Verbindungsgruppe, welche durch die generische Formel

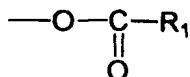


repräsentiert wird,

wobei X, Y und Z unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(1) OH,

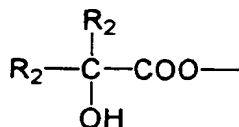
(2) aus der Gruppe der gesättigten verzweigten und unverzweigten Carbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 2),

wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 - 24 C-Atomen darstellt und

(3) aus der Gruppe der α -Hydroxycarbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 3)

(a) wobei R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(a1) H-,

(a2) verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl-,

(a3) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Aldehydgruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl- oder

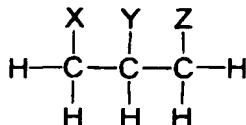
(b) wobei das α -Kohlenstoffatom der α -Hydroxycarbonsäure mit R_2 und R_3 zusammen eine

(b1) unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen oder eine

(b2) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) und/oder verzweigten und/oder unverzweigten C_{1-25} -Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen ausbildet,

und wobei von den Resten X, Y und Z nur einer einen Rest gemäß Formel 3, nur einer einen Rest gemäß Formel 2 und nur einer eine OH-Gruppe darstellen darf, den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

Erfindungsgemäß ist insbesondere auch die Verwendung eines oder mehrerer Glycerinester von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren, gewährt aus der Verbindungsgruppe, welche durch die generische Formel

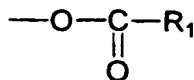


repräsentiert wird,

wobei X, Y und Z unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(1) OH,

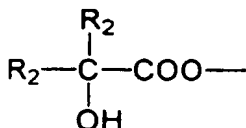
(2) aus der Gruppe der gesättigten verzweigten und unverzweigten Carbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 2),

wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 - 24 C-Atomen darstellt und

(3) aus der Gruppe der α -Hydroxycarbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 3)

(a) wobei R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(a1) H-,

(a2) verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl-,

(a3) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Aldehydgruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl- oder

(b) wobei das α -Kohlenstoffatom der α -Hydroxycarbonsäure mit R_2 und R_3 zusammen eine

(b1) unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen oder eine

(b2) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) und/oder verzweigten und/oder unverzweigten C_{1-25} -Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen

ausbildet,

und wobei von den Resten X, Y und Z nur einer einen Rest gemäß Formel 3, nur einer einen Rest gemäß Formel 2 und nur einer eine OH-Gruppe darstellen darf, als Lösungsmittel, Lösungsvermittler oder Solubilisator für 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), insbesondere für die Verwendung in Lichtschutzmitteln.

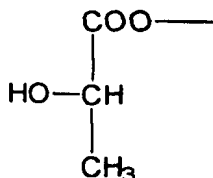
Bevorzugt ist, daß einer der Reste R_1 und R_2 ein Wasserstoffatom darstellt.

Voraussetzung für die Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Glycerinester von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren für die erfindungsgemäßen Zwecke ist natürlich die kosmetische bzw. dermatologische Unbedenklichkeit der zugrundeliegenden Substanzen.

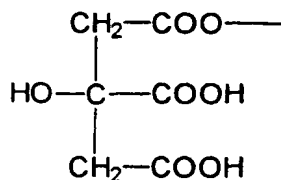
Es ist erfindungsgemäß möglich die Einsatzmengen von 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen gegenüber dem Stande der Technik zu verdoppeln.

Es war erstaunlich, daß durch Zugabe erfindungsgemäßer Glycerinester von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren eine Stabilisierung von Lösungen des 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) bewirkt wird, da die letztere Substanz nicht nur schlechte Löslichkeit aufweist, sondern auch aus seiner Lösung leicht wieder auskristallisiert. Erfindungsgemäß ist daher auch ein Verfahren zur Stabilisierung von Lösungen des 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), dadurch gekennzeichnet, daß solchen Lösungen ein wirksamer Gehalt an erfindungsgemäßen Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren zugesetzt wird.

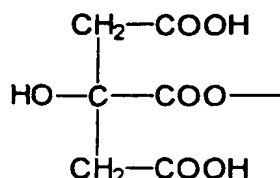
Besonders vorteilhaft werden die Glycerinester von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren im Sinne der vorliegenden Erfindung gewählt aus der Gruppe, bei denen der α -Hydroxycarbonsäurerest einen Milchsäurerest



oder einen Citronensäurerest



bzw.



darstellt.

Vorteilhaft ist auch, den Fettsäurerest so zu wählen, daß R₁ einen C₁₃-C₁₉-Alkylrest darstellt.

Solche Milchsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „LACTODAN B30“ der Gesellschaft Grindsted Prods.

Solche Citronensäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „IMWITOR 370“ der Gesellschaft Hüls AG.

Die Gesamtmenge an 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren erfindungsgemäßen Glycerinestern von α-Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Es ist von Vorteil, Gewichtsverhältnisse von 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) und einem oder mehreren erfindungsgemäßen Glycerinestern von α-Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren aus dem Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:4 bis 4:1, zu wählen.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten vorteilhaft außerdem anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO₂), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe₂O₃), Zirkoniums (ZrO₂), Siliciums (SiO₂), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (Al₂O₃), Cers (z.B. Ce₂O₃), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO₂.

Es ist besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenngleich nicht zwingend, wenn die anorganischen Pigmente in hydrophober Form vorliegen, d.h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte TiO₂-Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen MT 100 T von der Firma TAYCA, ferner M 160 von der Firma Kemira sowie T 805 von der Firma Degussa erhältlich.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für

Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter und/oder mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z. B. pmol bis pmol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Furfurylidensorbitol und dessen Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretssäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge

von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylsteat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucylololeat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkybenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkybenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkybenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft

- Alkohole, Diöle oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Die kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutzzubereitungen enthalten vorteilhaft anorganische Pigmente, insbesondere Mikropigmente, z.B. in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, außer den erfindungsgemäßen Kombinationen öllösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der Lipidphase und/oder wasserlösliche UVA-Filter und/oder UVB-Filter in der wäßrigen Phase einzusetzen.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Lichtschutzformulierungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Die weiteren UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Vorteilhafte öllösliche UVB-Filtersubstanzen sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoessäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoessäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filtersubstanzen sind z.B.:

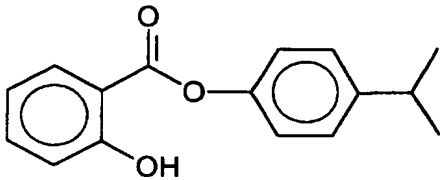
- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Die Liste der genannten weiteren UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

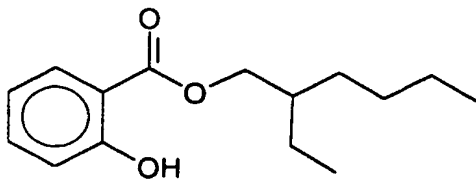
Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Kombinationen mit weiteren UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Ferner ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu kombinieren.

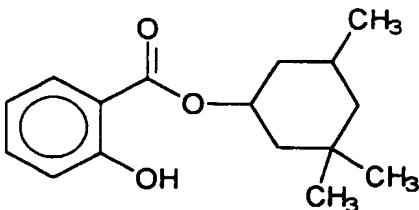
Es ist auch besonders vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit Salicylsäurederivaten zu kombinieren, von denen einige Vertreter bekannt sind, welche ebenfalls UV-Strahlung absorbieren können. Zu gebräuchlichen UV-Filtern gehören



(4-Isopropylbenzylsalicylat),



(2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat),



(Homomenthylsalicylat).

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzzubereitungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise den 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) in einem oder mehreren Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren oder einer Ölphase mit einem Gehalt an Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren bei gleichmäßigem Rühren und gegebenenfalls unter Erwär-

men suspendiert und gewünschtenfalls homogenisiert, gegebenenfalls mit weiteren Lipidkomponenten und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Emulgatoren vereinigt, hernach die Ölphase mit der wäßrigen Phase, in welche gegebenenfalls ein Verdickungsmittel eingearbeitet worden ist, und welche vorzugsweise etwa die gleiche Temperatur besitzt wie die Ölphase, vermischt, gewünschtenfalls homogenisiert und auf Raumtemperatur abkühlen läßt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann, insbesondere, wenn noch flüchtige Bestandteile eingearbeitet werden sollen, nochmaliges Homogenisieren erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

| Beispiel 1 | |
|-------------------------|----------|
| Lichtschutzzubereitung | |
| | Gew.-% |
| Imwitor 370 | 3.50 |
| Glycerin | 3.00 |
| Cetearyl Alkohol | 0.50 |
| Konservierungsmittel | q.s. |
| Parfum | q.s. |
| Octyldodecanol | 7.00 |
| Caprylylether | 8.00 |
| Uvinul T150 | 5.00 |
| Cetylstearylisononanoat | 6.00 |
| Natriumhydroxid (45%ig) | 0.13 |
| Carbomer | 0.20 |
| Wasser, demin. | ad 100.0 |

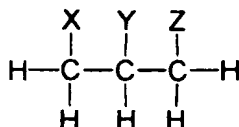
| Beispiel 2 | |
|------------------------------|-----------|
| Lichtschutzzubereitung | |
| | Gew.-% |
| Lactodan B30 | 5.00 |
| Glycerin | 3.00 |
| Cetylstearylalkohol | 2.50 |
| Natriumhydroxid (45%ig) | 0.13 |
| Konservierungsmittel | q.s. |
| Parfum | q.s. |
| Octyldodecanol | 7.00 |
| Capric/Caprylic Triglyceride | 5.00 |
| Cetylsterylisononanoat | 6.00 |
| Uvinul T150 | 5.00 |
| Carbomer | 0.20 |
| Wasser, demin. | ad 100.00 |

| Beispiel 3 | |
|--------------------------|----------|
| Lichtschutzzubereitung | |
| | Gew.-% |
| Imwitor 370 | 5.50 |
| Eusolex 6300 | 3.50 |
| Butylenglykol | 5.00 |
| Parsol 1789 | 1.00 |
| Natriumhydroxid (45%ig) | 0.35 |
| Konservierungsmittel | q.s. |
| Parfum | q.s. |
| C12-C15 Alkyl Benzoate | 8.00 |
| Uvinul T150 | 5.00 |
| Cetylstearyl Isononanoat | 6.00 |
| Carbomer | 0.20 |
| Wasser, demin. | ad 100.0 |

| Beispiel 4 | |
|-------------------------|-----------|
| Lichtschutzzubereitung | |
| | Gew.-% |
| Lactodan B30 | 6.00 |
| Eusolex 6300 | 3.50 |
| Butylenglykol | 5.00 |
| Parsol 1789 | 1.00 |
| Natriumhydroxid (45%ig) | 0.35 |
| Konservierungsmittel | q.s. |
| Parfum | q.s. |
| C12-C15 Alkyl Benzoate | 8.00 |
| Uvinul T150 | 5.00 |
| Cetylstearylisononanoat | 6.00 |
| Carbomer | 0.20 |
| Wasser, demin. | ad 100.00 |

Patentansprüche

1. Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylheylester) und einem oder mehreren Glycerinestern von α -Hydrorycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren, gewährt aus der Verbindungsgruppe, welche durch die generische Formel

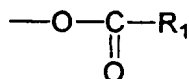


repräsentiert wird,

wobei X, Y und Z unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(1) OH,

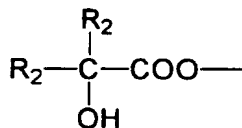
(2) aus der Gruppe der gesättigten verzweigten und unverzweigten Carbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 2),

wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 - 24 C-Atomen darstellt und

(3) aus der Gruppe der α -Hydroxycarbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 3)

(a) wobei R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(a1) H-,

(a2) verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl-,

(a3) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Aldehydgruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl- oder

(b) wobei das α -Kohlenstoffatom der α -Hydroxycarbonsäure mit R_2 und R_3 zusammen eine

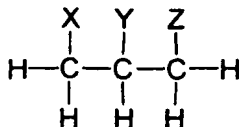
(b1) unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen oder eine

(b2) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) und/oder verzweigten und/oder unverzweigten C_{1-25} -Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen

ausbildet,

und wobei von den Resten X, Y und Z nur einer einen Rest gemäß Formel 3, nur einer einen Rest gemäß Formel 2 und nur einer eine OH-Gruppe darstellen darf.

2. Verwendung von einem oder mehreren Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren, gewählt aus der Verbindungsgruppe, welche durch die generische Formel

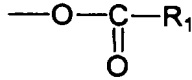


repräsentiert wird,

wobei X, Y und Z unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

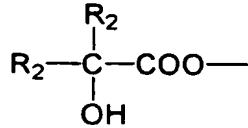
(1) OH,

(2) aus der Gruppe der gesättigten verzweigten und unverzweigten Carbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 2),

wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 - 24 C-Atomen darstellt und (3) aus der Gruppe der α -Hydroxycarbonsäurereste gemäß der Formel



(Formel 3)

(a) wobei R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe

(a1) H-,

(a2) verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl-,

(a3) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Aldehydgruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) substituiertes verzweigtes oder unverzweigtes C_{1-25} -Alkyl- oder

(b) wobei das α -Kohlenstoffatom der α -Hydroxycarbonsäure mit R_2 und R_3 zusammen eine

(b1) unsubstituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen oder eine

(b2) mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und/oder Hydroxygruppen und/oder Oxogruppen (Ketogruppen) und/oder verzweigten und/oder unverzweigten C_{1-25} -Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Ringatomen

ausbildet,

und wobei von den Resten X, Y und Z nur einer einen Rest gemäß Formel 3, nur einer einen Rest gemäß Formel 2 und nur einer eine OH-Gruppe darstellen darf, als Lösungsmittel oder Lösungsvermittler oder Solubilisator für 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), insbesondere für die Verwendung in Lichtschutzmitteln.

3. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Lichtschutzfiltersubstanzen Salicylsäurederivate aus der Gruppe (4-Isopropylbenzylsalicylat), (2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat) und oder (Homomenthylsalicylat) gewählt werden.

4. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

5. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren Glycerinestern von α -Hydroxycarbonsäuren und gesättigten Fettsäuren in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

6. Kombinationen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gewichtsverhältnisse von 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) und einem oder mehreren Salicylsäurederivaten aus dem Bereich von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:4 bis 4:1, gewählt werden.